

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-223288

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

B32B 5/16  
B29C 55/12  
B32B 27/36  
// G11B 5/704  
B29K101:00  
B29K105:16  
B29L 9:00

(21)Application number : 06-309044

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.12.1994

(72)Inventor : NAKAMORI YUKARI  
OKAZAKI IWAO  
ABE KOICHI  
OKAMOTO KATSUYA

(30)Priority

Priority number : 05311900 Priority date : 13.12.1993 Priority country : JP

## (54) BIAXIALLY ORIENTED LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance high speed cutting properties, scratch resistance and tracking resistance by specifying the content of particles in the outermost layer on a single surface side and specifying the ratio of the average particle diameter the particles and the thickness of the outermost layer.

CONSTITUTION: The content of particles in an outermost layer is set to 0.1-10wt.%, pref., 0.1-8wt.% and the ratio  $t/d$  of the average particle diameter ( $d$ ) ( $\mu\text{m}$ ) of the particles and the thickness ( $t$ ) ( $\mu\text{m}$ ) of the outermost layer is set to  $0.2 \leq t/d \leq 10$  and the ratio  $(\alpha_{MD}/\alpha_{TD})$  of the coefficients of humidity expansion in the longitudinal and lateral directions of the outermost layer is set to  $0.85 \leq \alpha_{MD}/\alpha_{TD} \leq 1.15$ . Further, the ratio  $(\alpha_{MD}/\alpha_{TD})$  of the coefficients of thermal expansion in the longitudinal and lateral directions of the film is set to  $0.85 \leq \alpha_{MD}/\alpha_{TD} \leq 1.15$ . By this constitution, high speed cutting properties, scratch resistance and tracking resistance can be enhanced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223288

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 5/16		7421-4F		
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
B 3 2 B 27/36		7421-4F		
// G 1 1 B 5/704				
B 2 9 K 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-309044	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月13日	(72) 発明者	中森 ゆかり 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平5-311900	(72) 発明者	岡崎 巖 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平5(1993)12月13日	(72) 発明者	阿部 晃一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸配向積層フィルム

(57) 【要約】

【目的】 磁気媒体用途において、高速工程でフィルム表面が削り取られ難く、また傷つき難く、しかも耐トラッキング性のよい二軸配向積層フィルムを提供する。

【構成】 少なくとも2層以上の積層構造からなり、その少なくとも片面側の最外層に粒子を0.1~10重量%含有し、該粒子の平均粒径と該最外層の層厚さ、およびフィルムの長手方向と幅方向の湿度膨張係数の比および熱膨張係数の比が一定の範囲内である二軸配向積層フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 層以上の積層構造からなる二軸配向積層フィルムにおいて、その少なくとも片面側の最外層は、粒子を 0.1~10 重量% 含有し、該粒子の平均粒径  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) と該最外層の層厚さ  $t$  ( $\mu\text{m}$ ) との関係が

$$0.2 \leq t/d \leq 1.0 \quad \text{①}$$

であり、フィルムの長手方向と幅方向の湿度膨張係数の比 ( $\beta_{\text{MD}}/\beta_{\text{TD}}$ ) が

$$0.85 \leq \beta_{\text{MD}}/\beta_{\text{TD}} \leq 1.15 \quad \text{②}$$

を満足し、さらに、フィルムの長手方向と幅方向の熱膨張係数の比 ( $\alpha_{\text{MD}}/\alpha_{\text{TD}}$ ) が

$$0.85 \leq \alpha_{\text{MD}}/\alpha_{\text{TD}} \leq 1.15 \quad \text{③}$$

であることを特徴とする二軸配向積層フィルム。

【請求項 2】 60℃、72 時間処理時の長手方向の熱収縮率  $S_{60}$  が 0.08% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 3】 最外層表面の突起数が  $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^7$  個/ $\text{mm}^2$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 4】 最外層中に含有される粒子のうち、式①を満足する粒子の数が  $3 \times 10^3 \sim 2.4 \times 10^7$  個/ $\text{mm}^2$  の範囲である請求項 1~3 に記載の二軸配向積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二軸配向積層フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 二軸配向積層フィルムとしては、例えば少なくとも片面にモース硬度 8 以上の粒子を含有したフィルムが知られている（たとえば特開平 3-1941 号公報）。

【0003】 しかし、フィルムの加工工程、特に磁気媒体用途における磁性層塗布・カレンダー及び巻取、カセット組み込み工程などの工程速度の増大に伴い、接触するロールやガイドでフィルム表面、とくに微小凹凸を有するフィルム表面が削り取られやすいという欠点があった。また、従来のものでは、高速磁界転写などによるダビングの増速化にともない、ダビング時の画質低下のために、画質すなわち  $S/N$  (シグナル/ノイズ比) も不十分という欠点があった。さらに、ハイビジョン用、デジタル VTR 用、高性能フレキシブルディスク用などの高密度磁気記録媒体として使用する場合、磁気記録媒体の膨張係数が長手方向と幅方向とで異なりトラッキングずれが生じ、記録再生時の画質低下やエラー率の増加等を引き起こすことが問題となっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる問題点を解決し、特に高速工程でフィルム表面が削り取られに

くく（以下高速削れ性に優れるという）、また傷つきにくく（以下耐スクラッチ性に優れるという）、しかもハイビジョン用、デジタル VTR 用、高性能フレキシブルディスク用などの高密度磁気記録媒体用途としたときにトラッキングずれのない（以下トラッキング特性に優れるという。）、二軸配向積層フィルムを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的に沿う本発明の二軸配向積層フィルムは、少なくとも 2 層以上の積層構造からなり、その少なくとも片面側の最外層に粒子を 0.1~10 重量% を含有し、該粒子の平均粒径  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) と該最外層の層厚さ  $t$  ( $\mu\text{m}$ ) との関係が

$$0.2 \leq t/d \leq 1.0 \quad \text{①}$$

であり、フィルムの長手方向と幅方向の湿度膨張係数の比 ( $\beta_{\text{MD}}/\beta_{\text{TD}}$ ) が

$$0.85 \leq \beta_{\text{MD}}/\beta_{\text{TD}} \leq 1.15 \quad \text{②}$$

を満足し、さらに、フィルムの長手方向と幅方向の熱膨張係数の比 ( $\alpha_{\text{MD}}/\alpha_{\text{TD}}$ ) が

$$0.85 \leq \alpha_{\text{MD}}/\alpha_{\text{TD}} \leq 1.15 \quad \text{③}$$

であるものからなる。

【0006】 本発明の二軸配向積層フィルムは、少なくとも 2 層以上の積層構造である必要がある。2 層以上であれば、3 層でも 4 層でも構わない。しかし、単層のフィルムでは高速削れ性や耐スクラッチ性を満足させることは出来ない。

【0007】 本発明の二軸配向積層フィルムは、これを構成する上記各層の少なくとも 1 層が 2 軸に配向している必要がある。2 層以上の積層構造の内、全部の層が 2 軸に配向していると特に好ましい。全部の層が無配向や一軸配向では高速削れ性や耐スクラッチ性および耐トラッキング特性を満足させることができない。

【0008】 また、本発明を構成するポリマーは結晶性である場合に高速削れ性や耐スクラッチ性、耐トラッキング性がより一層良好となるの望ましい。ここでいう結晶性とはいわゆる非晶質でないことを示すものであり、定量的には結晶化パラメータにおける冷結晶化温度  $T_c$  が検出され、かつ結晶化パラメータ  $\Delta T_c$  が 150℃ 以下のものである。さらに、示差走査熱量計で測定された融解熱（融解エンタルピー変化）が 7.5 cal/g 以上の結晶性を示す場合に高速削れ性や耐スクラッチ性、耐トラッキング性がより一層良好となるのできわめて望ましい。

【0009】 本発明の二軸配向積層フィルムは上述したように、構成するポリマーが結晶性であることが望ましいが、結晶化パラメータ  $\Delta T_c$  が 25~65℃ である場合に高速削れ性や耐スクラッチ性、耐トラッキング性がより一層良好となるのできわめて望ましい。

【0010】 本発明の二軸配向積層フィルムを構成するポリマーは特に限定されないが、磁気媒体用途としては

ポリエステルが好ましい。ポリエステルとしては特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン $\alpha$ 、 $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に耐トラッキング性がより一層良好となるので好ましい。中でもエチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの場合が特に好ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で、2種以上のポリエステルを混合しても良いし、共重合ポリマを用いても良い。さらに、最外層とその他の層のポリマーは同一でも相違していても構わない。

【0011】本発明の二軸配向積層フィルムの少なくとも片面側の最外層部には、粒子が0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%、より好ましくは0.3~6重量%含有される。さらに、該粒子の平均粒径dと最外層の層厚さtとの関係が次式①を満たす。

【0012】 $0.2 \leq t/d \leq 1.0$  ①

相対関係をこの範囲とすることにより高さの揃った、しかも所望高さの表面突起が形成される。好ましくは、

$0.3 \leq t/d \leq 8$

より好ましくは、

$0.5 \leq t/d \leq 5$

である。この均一な所望の表面突起形成によって、高速削れ性、耐スクラッチ性ととも耐トラッキング性が向上される。そして、本発明の二軸配向積層フィルムを用いた磁気記録媒体においては、優れた画質(S/N)が得られる。

【0013】本発明の二軸配向積層フィルムの粒子を含有する最外層部のフィルム厚みは、高速削れ性、耐スクラッチ性の点から特に限定されないが、好ましくは0.03~5 $\mu$ m、より好ましくは0.05~4 $\mu$ mである。

【0014】粒子を含有する最外層部のフィルム表面の突起個数は $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ である。突起個数が少なすぎると耐スクラッチ性が劣る傾向にある。また、多すぎると高速削れ性及び電磁変換特性が悪くなる傾向にある。

【0015】該最外層部に含有される式①を満たす粒子の個数は $3 \times 10^3 \sim 2.4 \times 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^7$ 個/ $\text{mm}^2$ である。粒子個数が少ないすぎると耐スクラッチ性が劣る傾向にある。また、多すぎると高速削れ性及び電磁変換特性が悪くなる傾向にある。

【0016】本発明の二軸配向積層フィルムにおいては、フィルムの長手方向と幅方向の湿度膨張係数の比が、

$0.85 \leq \beta_{MD}/\beta_{TD} \leq 1.15$  ②

を満足する必要がある。好ましくは $0.9 \leq \beta_{MD}/\beta_{TD}$  50

$\leq 1.10$ 、より好ましくは $0.93 \leq \beta_{MD}/\beta_{TD} \leq 1.07$ である。湿度膨張係数の比が上記の範囲より外れると、特に高密度磁気記録媒体とした時にトラッキングずれが生じ、記録再生時の画質が低下する。

【0017】本発明の二軸配向積層フィルムの好ましい湿度膨張係数(絶対値)としては、長手方向と幅方向それぞれ $16 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/\%RH}$ 以下、好ましくは $14 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/\%RH}$ 以下、さらに好ましくは $11 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/\%RH}$ 以下である。

10 【0018】本発明の二軸配向積層フィルムにおいては、フィルムの長手方向と幅方向の熱膨張係数の比が、 $0.85 \leq \alpha_{MD}/\alpha_{TD} \leq 1.15$  ③

を満足する必要がある。好ましくは $0.9 \leq \alpha_{MD}/\alpha_{TD} \leq 1.10$ 、より好ましくは $0.93 \leq \alpha_{MD}/\alpha_{TD} \leq 1.07$ である。熱膨張係数の比が上記の範囲より外れると、特に高密度磁気記録媒体とした時にトラッキングずれが生じ、記録再生時の画質が低下する。

【0019】本発明の二軸配向積層フィルムの好ましい熱膨張係数(絶対値)としては、長手方向と幅方向それぞれ $25 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $23 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $20 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ 以下である。

【0020】更に、60 $^\circ\text{C}$ 、72時間熱処理した場合の長手方向の熱収縮率が0.08%以下であることが好ましい。

【0021】本発明における最外層中の粒子の種類は特に限定されないが、コロイダルシリカに起因する実質的に球形のシリカ粒子、架橋高分子による粒子(例えば架橋ポリスチレンや架橋ジビニルベンゼン)、シリコーン粒子等があげられる。しかし、その他の粒子、例えば二酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナ、ジルコニア等の粒子でも、フィルム厚さと平均粒径の適切なコントロールにより十分使いこなせるものであり、また、2種類以上の粒子を併用することもできる。

【0022】架橋ジビニルベンゼン粒子の架橋度としては、好ましくは51%以上、よりこのましくは60%以上、さらに好ましくは75%以上の粒子が高速削れ性、耐スクラッチ性、耐トラッキング性がより一層良好となるので特に好ましい。ここでいう架橋度とは、粒子を構成する全モノマー中の架橋成分の重量%をいう。

【0023】粒子の大きさは、特に限定されないが、0.02~2 $\mu$ m、特に0.03~1.5 $\mu$ mの場合に高速削れ性がより一層となるので好ましい。

【0024】本発明を構成する最外層中の粒子の含有量は0.1~10重量%であることが必要であり、好ましくは0.1~8重量%、より好ましくは0.3~6重量%である。含有量が0.1重量%未満であると、表面突起個数が少なくなりすぎるので摩擦係数が高くなって耐スクラッチ性が悪くなる。逆に10重量%を超えると、粒子数が多くなりすぎ層自身が脆くなり高速削れ性が悪

化する。

【0025】また本発明のフィルムの積層部、中間層には、本発明の目的を阻害しない範囲内で、異種ポリマをブレンドしてもよいし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

【0026】本発明の二軸配向積層フィルムのフィルム厚みは特に限定されないが、磁気テープとしては、1～100 $\mu$ m、好ましくは3～80 $\mu$ mが例示される。

【0027】次に本発明フィルムの製造方法を、ポリエステルフィルムの場合について説明する。

【0028】まずポリエステルに粒子を含有せしめる方法としては、例えばジオール成分であるエチレングリコールに粒子を所定割合にてスラリーの形で分散せしめ、このエチレングリコールを所定のジカルボン酸成分と重合せしめる方法が好ましい。粒子を添加する際には、例えば、粒子を合成時に得られる水ゾルやアルコールゾルを一旦乾燥させることなく添加すると粒子の分散性が非常によく、高速割れ性、耐スクラッチ性、耐トラッキング性を良好とすることができる。また粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルペレットと混合し、ペント方式の二軸混練押出機に供給しポリエステルに練り込む方法も本発明の効果をより一層良好とするのに非常に有効である。粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度の粒子マスターを作っておき、それを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリエステルで希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

【0029】次にこのポリエステルのペレットを用いて2層以上の積層構造を持ったポリエステルフィルムとする。上記の方法にて得られたポリエステルのペレットを所定の割合で混合し、乾燥したのち、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、キャストイングロール状で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。すなわち、2または3台以上の押出機、2層以上のマニホールドまたは合流ブロック（例えば角型合流部を有する合流ブロック）を用いて積層し、口金から3層以上のシートを押し出し、キャストイングロールで冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、ポリマ流路にスタティックミキサー、ギヤポンプを設置する方法は有効である。また、最外層積層部側のポリマーの溶融温度を基層部側より5～10℃低くすることが有効である。

【0030】次にこの未延伸フィルムを2軸延伸し、2軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次2軸延伸法または同時2軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次2軸延伸法を用い、長手方向の延伸を2段階以上に分けて、総縦延伸倍率を3.0～6.0倍で行なう方法は本発明の湿度および熱膨張係数比を得るために特に好ましい。長手方向延伸温度はポリエステルの種類によって異なり一概には言えないが、通常、その1段目を80～150℃と

し、2段目以降それより高くすることが有効であるが、本発明の湿度および熱膨張係比を得るためには、90～140℃の範囲で行なうことが有効である。長手方向延伸速度は5000～50000%/minの範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステータを用いる方法が一般的である。延伸倍率は3.0～5.0倍の範囲が適当である。幅方向の延伸速度は1000～20000%/min、温度は80～160℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は一段目として170～220℃、特に170～200℃、時間は0.1～30秒、さらに二段目として一段目よりも低い温度で100～200℃、特に110～190℃で時間は0.2～30秒で行うことが有効である。

【0031】更にフィルム長手方向の60℃、72時間熱処理時の熱収縮率を本発明の範囲内とするためには、熱固定終了後のフィルムをロール上で弱加熱処理する方法が有効である。条件としては、フィルムを構成するポリエステルのガラス転移温度以下で、数時間～数日間処理することが望ましい。この場合の有効な温度の下限は、ポリエステル種によるため一概にはいえないが、例えばポリエチレンテレフタレートの場合では45℃付近である。また、製膜工程内において、熱固定後冷却する際に徐冷条件で行う方法も好ましい。具体的には100℃→50℃間での冷却速度を30℃/秒以下とすることが好ましい条件である。更に、テナ内あるいはロール間において長手方向の搬送張力を緩和した状態で熱処理する方法も有効である。

【0032】上記の方法は、個別に用いても十分有効な手段となり得るが、これらを組み合わせる事によって更に大きな効果を発揮するので望ましい。

【0033】かくして得られた二軸配向積層フィルムは、磁気記録媒体用、特に高密度磁気記録媒体用、例えばハイビジョン方式、デジタル記録方式のビデオテープやフロッピーディスクに有利に使用できる。

#### 【0034】

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】本発明の物性の測定方法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

【0035】(1) 粒子の平均粒径、一次粒径、粒子個数

フィルムからポリマをプラズマ低温灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件はポリマは灰化されるが粒子は極力ダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型顕微鏡(SEM)で観察し、粒子画像をイメージアナライザーで処理する。SEMの倍率はおおよそ2000～10000倍、また、1回の測定での視野は1辺がおおよそ10～50 $\mu$ mから適宜選択する。観察箇所をかえて粒子数5000個以上で、粒径とその体積分率から、次式で体積平均径dを得る。

【0036】 $d = \sum d_i \cdot N_v i$

ここで、 $d_i$ は粒径、 $N_v$ はその体積分率である。

【0037】粒子個数は、積層厚みと平均粒径の関係を満たすものについて、体積分率から求め、 $\text{mm}^2$  当たり

【0038】粒子が有機粒子等で、プラズマ低温灰化処理法で大幅にダメージを受ける場合には、以下の方法を用いても良い。

【0039】フィルム表面を透過型顕微鏡 (TEM) を用い、3000~100000倍で観察する。TEMの切片厚さは約0.1 $\mu\text{m}$ とし、場所を変えて500視野以上測定し、上記の式から体積平均径  $d$  を求める。

【0040】凝集粒子の一次粒径については、フィルム表面を透過型顕微鏡 (TEM) を用い、50万倍以上の倍率で観察する。TEMの切片厚さは約0.1 $\mu\text{m}$ とし、場所を変えて100視野以上測定する。凝集粒子の一次粒径とは、分割できない粒子最小単位について等価円相等粒径の平均値である。

【0041】(2) 粒子の含有量

フィルム母材を溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子をフィルム母材から遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率 (重量%) をもって粒子含有量とする。また必要に応じて熱分散ガスクロマトグラフィーや赤外分光法や蛍光X線分析法、ラマン散乱、SEM-XMAなどを利用して定量することもできる。積層部および基層部の粒子の含有量は、各積層部を削りとることにより区別できる。また、必要に応じてTEMを用いて各断面に観察される粒子の個数から計算することもできる。

【0042】(3) 積層ポリエステル層の厚さ (最外層の厚さ:  $t$ )

2次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いて、表層から深さ3000nmの範囲のフィルム中の粒子の内最も高濃度の粒子に起因する元素とポリエステルの炭素元素の濃度比 ( $M/C$ ) を粒子濃度とし、表面から3000nmまで厚さ方向の分析を行なう。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く、表面から遠ざかるにつれ粒子濃度は高くなる。本発明フィルムの場合一旦極大値となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに表層粒子濃度が極大値の1/2となる深さ (この深さは極大値となる深さより深い) を求め、これを積層厚さとした。条件は次の通り。

【0043】①測定装置

2次イオン質量分析装置 (SIMS)

西独、ATOMIKA 社製 A-DIDA3000

②測定条件

1次イオン種 :  $O_2$

1次イオン加速電圧 : 12KV

1次イオン電流 : 200nA

ラスター領域 : 400 $\mu\text{m}$ □

分析領域 : ゲート30%

測定真空度 :  $6.0 \times 10^{-9}$  Torr

E-GUN : 0.5KV-3.0A

なお、表層から深さ3000nmの範囲に最も多く含有する粒子が架橋高分子粒子の場合はSIMSでは測定が難しいので、表面からエッチングしながらXPS (X線光電子分光法)、IR (赤外分光法) などで上記同様のデプスプロファイルを測定し積層厚さを求めても良いし、また、電子顕微鏡等による断面観察で粒子濃度の変化状態やコントラストの差から界面を認識し積層厚さを求めることもできる。

【0044】(4) フィルム表面の突起個数、突起高さ  
2検出器方式の走査型電子顕微鏡「ESM-3200、エリオニクス (株) 製」と断面測定装置「PMS-1 エリオニクス (株) 製」においてフィルム表面の平坦面の高さを0として走査した時の突起高さ測定値を画像処理装置「IBAS2000 カールツァイス (株) 製」に送り、画像処理装置上にフィルム表面突起画像を再構築する。次に、この表面突起画像で突起部分を2値化して得られた個々の突起部分の中で最も高い値をその突起の高さとし、これを個々の突起について求める。この測定を場所を替えて500回繰り返し、20nm以上の高さのものを突起とし、突起個数を求め、測定された突起についてその高さの平均値を平均高さとした。また、走査型電子顕微鏡の倍率は、1000~8000倍の間を選択する。なお、場合によっては、高精度光干渉式3次元表面解析装置 (WYKO社製TOPO-3D、対物レンズ: 40~200倍、高解像度カメラ使用が有効) を用いて得られる高さ情報を上記SEMの値に読み替えて用いてもよい。

【0045】(5) 湿度膨張係数

30 長手方向、幅方向それぞれにつき10mm幅にフィルムを切り出し、恒温恒湿槽 (大栄化学製: PKL-50D) にセットされた定荷重伸び量試験機 (日本自動制御 (株)) のチャック間 (距離  $L = 150\text{mm}$ ) にフィルムを把持し、20℃で湿度5%RHから85%RHに変化させた時の寸法変化量  $\Delta L$  から下記式を使って求めた。ただし、 $L = 150\text{mm}$ 、 $\Delta H = 85 - 5 = 80\%$  RHである。そして、その比をもってフィルムの湿度膨張係数比とした。

【0046】

40 湿度膨張係数 ( $\beta_{MD}$ ) =  $(\Delta L_{MD} / L_{MD}) / \Delta H$

湿度膨張係数 ( $\beta_{TD}$ ) =  $(\Delta L_{TD} / L_{TD}) / \Delta H$

(6) 熱膨張係数

長手方向、幅方向それぞれにつき5mm幅にフィルムを切り出し、恒温恒湿槽 (大栄化学製: PKL-50D) にセットされた定荷重伸び量試験機 (日本自動制御 (株)) のチャック間 (距離  $L = 150\text{mm}$ ) にフィルムを把持し、65%RH中で昇温速度2℃/minで30℃~120℃まで昇温した時の、30℃から50℃での変形量の平均傾きから求めた。そして、その比をもってフィルムの熱膨張係数比とした。

【0047】(7) 経時による熱収縮率 ( $S_m$ )

フィルムの長手方向 (MD) に約200mm間隔で標線を入れ、その間の長さを精密に測定する ( $L_0$ )。次に該試料を60℃、55%RHの環境下に72時間放置後、上記標線間を精密に測定し ( $L_1$ )、下式によって得られる値を経時による熱収縮率とした。

## 【0048】

$$S_m = 100 \times (L_0 - L_1) / L_0 \quad (\%)$$

## (8) 高速削れ性

フィルムを1/2インチ幅のテープ状にスリットしたものに角度90°で片刃を押しあて、0.5mm押し込んで200m走行させる (速度200m/min、張力: 100g)。片刃に削りとられた粉の付着高さを顕微鏡で読み取り、削れ量 ( $\mu m$ ) とした。この削れ量が180  $\mu m$  以下の場合耐削れ性が良好、それ以上の場合削れ性が不良である。

## 【0049】(9) 耐スクラッチ性

フィルムを1/2インチ幅のテープ状にスリットしたものをテープ走行試験機を使用して、ガイドピン (表面粗度:  $R_a$  で0.1  $\mu m$ ) 上を走行させる (走行速度200m/min、走行張力: 90g、走行回数1パス、巻き付け角: 60°)。この時、フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、幅2.5  $\mu m$  以上の傷がテープ幅あたり2本未満は優、2本以上10本未満は良、10本以上は不良と判定した。優が好ましいが、良でも実用的には使用可能である。

## 【0050】(10) トラッキングずれテスト

フィルムに下記組成の磁性塗料をグラビアロールにより塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。さらに、小型テストカレンダー装置 (スチールロール/ナイロンロール、5段) で、温度: 70℃、線圧: 200Kg/cmでカレンダー処理した後、70℃、48時間キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチにスリットし、パンケーキを作成した。このパンケーキから長さ250mの長さをVTRカセットに組み込みVTRカセットテープとした。

## 【0051】(磁性塗料の組成)

・Co含有酸化鉄	100重量部
・塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体	10重量部
・ポリウレタンエラストマー	10重量部
・ポリイソシアネート	5重量部
・レシチン	1重量部
・メチルエチルケトン	75重量部
・メチルイソブチルケトン	75重量部
・トルエン	75重量部
・カーボンブラック	2重量部
・ラウリン酸	1.5重量部

このテープを温度25℃、相対湿度20%の雰囲気中で記録し、さらに雰囲気条件を40℃、相対湿度70%で24時間保持し、25℃、相対湿度20%のときと40

℃、相対湿度70%の出力エンベロープを比較した。この差が小さいほど、優れたトラッキング特性を有している。この差が3dB以上になると、トラッキングが悪く、評価としては不良であり、3~1dBのものは良、1dB以内のものは優として評価した。

【0052】(11) 結晶化パラメータ  $\Delta T_{cg}$ 、融解熱

パーキンエルマー社製のDSC (示差走査熱量計) II型を用いて測定した。DSCの測定条件は、試料10mgをDSC装置にセットし、300℃の温度で5分間溶解した後、液体窒素中に急冷する。この急冷試料を20℃/分で昇温し、ガラス転移点  $T_g$  を検知する。さらに昇温を続け、ガラス状態からの結晶化発熱ピーク温度をもって冷結晶化温度  $T_{cc}$  とした。さらに昇温を続け、融解ピークから融解熱を求めた。ここで  $T_{cc}$  と  $T_g$  の差 ( $T_{cc} - T_g$ ) を結晶化パラメータ  $\Delta T_{cg}$  と定義する。

## 【0053】

【実施例1】粒子1として平均粒径0.6  $\mu m$  の架橋ポリジビニルベンゼン粒子をエチレングリコール中に、50  $\mu m$  径のガラスビーズをメディアとして分散させ、ガラスビーズを除去した後テレフタル酸と重合し、ポリエチレンテレフタレートのマスターペレットとした。

【0054】次に粒子2として1次径40nmのジルコニア粒子を上記メディア分散法を用いてエチレングリコール中に均一に分散させ、上記と同様にして粒子2のマスターペレットを得た。上記粒子1のマスターペレット、粒子2のマスターペレット、さらに粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートのマスターペレットを、粒子1、粒子2の含有量がそれぞれ0.3重量%、0.3重量%になるよう混ぜ合わせ、ベント式2軸混練押出機1に供給し、280℃で溶解した (ポリマー1)。さらに、もう1台の押出機2を用意し粒子を含有しないペレットを180℃で3時間減圧乾燥 (3 Torr) し、押出機に供給して290℃で溶解した (ポリマー2)。この2つのポリマーを、それぞれ高精度濾過した後、矩形積層部を備えた3層合流ブロックにて、基層部にポリマー2を、両面表層積層部にポリマー1がくるように積層し、フィッシュテール型の口金よりシート状にして押出した後、静電印加キャスト法を用いて表面温度25℃のキャストイングドラムに巻き付けて冷却固化し、約300  $\mu m$  の3層構造の未延伸フィルムを得た。

【0055】この未延伸フィルムを長手方向に100℃で3.0倍延伸しさらに、105℃で1.5倍延伸した。この1軸延伸フィルムをスタンターを用いて幅方向に110℃で4.5倍延伸し、定長下で200℃にて5秒間熱処理し、さらに二段目として160℃で2秒間熱処理をし、厚さ15  $\mu m$  のフィルムを得た。更にこのフィルムを幅800mm、長さ1500mをロール状に巻き取り、65℃で48時間加熱処理を施した。得られた

フィルムの最表層部積層厚さ $t$ は、 $0.2\mu\text{m}$ で、最外層の積層厚さ $t$ と含有粒子1の平均粒径 $d$ との関係 $t/d$ は $0.7$ であった。フィルム表面の突起数は $2.7 \times 10^4$ 個/ $\text{mm}^2$ であった。さらに $t/d$ が $0.2 \sim 1.0$ の粒子数は $2.3 \times 10^4$ 個/ $\text{mm}^2$ であった。また湿度膨張係数比 $\beta_{MD}/\beta_{TD}$ は $0.95$ 、熱膨張係数比 $\alpha_{MD}/\alpha_{TD}$ は $1.0$ であった。

【0056】このフィルムの耐スクラッチ性を測定すると、優であった。さらに高速削れ性も $90\mu\text{m}$ と良好であり、耐トラッキング性も優であった。このように、最表層積層部に含有される粒子の含有量および積層厚さとの関係、該関係を満たす粒子数、表面突起数、さらに、フィルムの長手方向と幅方向の湿度膨張係数および熱膨張係数それぞれの比が本発明の範囲内である場合には、耐スクラッチ性、トラッキング性、高速削れ性ともに良好なフィルムとすることが出来た。

【0057】実施例2～4、比較例1～2

実施例1と同様にして、最表層積層部に含有される粒\*

表1

	積層構成	粒子種 粒径( $\mu\text{m}$ )	含有量 (重量%)	$t/d$	湿度膨張係数 $\beta_{MD}, \beta_{TD}$ ( $\times 10^{-6}/\text{NRM}$ )	$\beta_{MD}/\beta_{TD}$	熱膨張係数 $\alpha_{MD}, \alpha_{TD}$ ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	$\alpha_{MD}/\alpha_{TD}$
実施例1	A/B/A	架橋シリカ	0.3	0.7	11.0, 11.6	0.95	20.0, 20.0	1.0
		ジルコニア	0.3					
実施例2	A/B/A	球形シリカ	0.3	0.5	11.0, 11.6	0.95	20.5, 20.5	1.0
			0.4					
実施例3	A/B/A	炭酸カルシウム	0.3	1.7	10.5, 11.1	0.95	18.0, 18.0	1.0
		$\delta$ -アルミナ	0.2					
比較例1	単膜	架橋シリカ	0.6	15	17.0, 20.5	0.83	26.0, 22.4	1.16
比較例2	A/B/A	球形シリカ	0.3	1.7	11.2, 20.2	0.85	25.0, 21.5	1.16
実施例4	A/B	架橋シリカ	0.3	2.0	10.2, 9.5	1.07	19.0, 18.5	1.03
実施例5	A/B	架橋シリカ	0.5	2.0	10.0, 10.0	1.0	18.0, 18.0	1.07

【表2】

\*子の種類、粒子径、含有量および積層構成、積層厚さ、延伸条件等を種々変えて二軸配向積層フィルムとした。最表層部に含有される粒子の含有量、および積層厚さの関係等が本発明の範囲内でない場合には、耐スクラッチ性、高速削れ性、トラッキング性ともに良好なフィルムとすることができなかった。

【0058】実施例5

マスタポリマとして、ポリエチレンナフタレートを用い、A/B2層の未延伸積層フィルムを得た。

10 【0059】この未延伸積層フィルムを温度 $135^\circ\text{C}$ にて長手方向に $4.25$ 倍延伸した。この延伸は2組ずつのロールの周速差で4段階で行った。この一軸延伸フィルムをテンターを用いて $140^\circ\text{C}$ で幅方向に $4.5$ 倍延伸した後、 $160^\circ\text{C}$ で $1.35$ 倍幅方向に延伸した。更に定長下で $220^\circ\text{C}$ にて3秒間熱処理した。

【0060】

【表1】



13  
表 2

	S <sub>60</sub> (%)	突起個数 (個/mm <sup>2</sup> )	粒子個数 (個/mm <sup>2</sup> )	高速 削れ性	耐スクラッチ 性	トラッキング 性
実施例 1	0.06	$2.7 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$	90	優	優
実施例 2	0.06	$4.7 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$	100	優	優
実施例 3	0.07	$1.8 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	150	優	優
比較例 1	0.07	$1.5 \times 10^4$	$1.3 \times 10^4$	200	不良	不良
比較例 2	0.09	$1.8 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	190	不良	不良
実施例 4	0.06	$2.5 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$	70	優	優
実施例 5	0.04	$4.0 \times 10^5$	$3.7 \times 10^5$	130	良	優

【0061】

【発明の効果】本発明の二軸配向積層フィルムを磁気媒体用とくにハイビジョン用、デジタルVTR用、高性能\*

\*フロッピーディスク用などの高密度磁気記録媒体として使用する場合、優れた高速削れ性や耐スクラッチ性およびトラッキング特性を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B 2 9 K 105:16

B 2 9 L 9:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 岡本 克哉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**